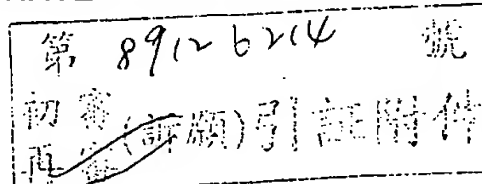


PRODUCTION OF DIPHENYL CARBONATE

Patent Number: JP62277345
Publication date: 1987-12-02
Inventor(s): HARANO YOSHIYUKI
Applicant(s): DAICEL CHEM IND LTD
Requested Patent: ☐ JP62277345
Application Number: JP19860120115 19860527
Priority Number(s):
IPC Classification: C07C69/96; C07C68/06
EC Classification:
Equivalents: JP1944002C, JP6062512B

**Abstract**

PURPOSE: To obtain a compound useful as a raw material for synthetic resins such as polycarbonate in high selectivity, by subjecting a dialkyl carbonate and phenol to ester interchange reaction in the presence of a tin compound in high activity.

CONSTITUTION: A dialkyl carbonate shown by the formula $(R'-O)_2CO$ (R' is 1-10C alkyl) and phenol are subjected to ester interchange reaction in the presence of a tin compound shown by the formula $(R-X)_4Sn$ (R is 1-12C alkyl or aryl; X is halogen, alkoxy, carboxylate or phenolate) at 100-300 deg.C, preferably 150-250 deg.C to give the aimed substance. The amount of the tin compound used in the reaction solution is 0.001-1.0mol/l and the molar ratio of the dialkyl carbonate and phenol is preferably 1:1-1:10 in the reaction.

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-277345

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)12月2日

C 07 C 69/96

Z-6917-4H

68/06

Z-6917-4H

B 01 J 31/12

Z-7158-4G

C 07 F 7/22

C 08 G 63/62

NPU

7142-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 炭酸ジフェニルの製造方法

⑮ 特 願 昭61-120115

⑯ 出 願 昭61(1986)5月27日

⑰ 発 明 者 原 野 嘉 行 姫路市余部区上余部500

⑱ 出 願 人 ダイセル化学工業株式 堺市鉄砲町1番地
会社

明 細 書

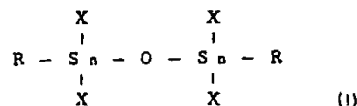
2 モノアルキル錫化合物が一般式 (II)

発 明 の 名 称

炭酸ジフェニルの製造方法

特 許 請 求 の 範 囲

1 一般式 (I)

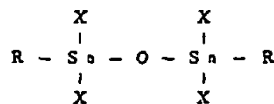


(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基又はアリール基、Xはハロゲン又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノレート)で示される錫化合物の存在下。

一般式 (II)



(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することを特徴とする炭酸ジフェニルの製造方法。



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基又はアリール基、Xは $-\text{OCOCF}_3$ 又は $-\text{OCOC}_2\text{H}_5$)で示される化合物であることを特徴とする特許請求の範囲1項記載の炭酸ジフェニルの製造方法。

発 明 の 詳 細 な 説 明

(産業上の利用分野)

この発明は炭酸ジアルキル、例えば炭酸ジメチルをフェノールでエステル交換反応することにより炭酸ジフェニルを製造する方法に関するものであり、炭酸ジフェニルはポリカーボネート等合成樹脂の原料として使用され工業的に非常に重要である。

(従来技術およびその問題点)

炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換する反応において使用されるエステル交換

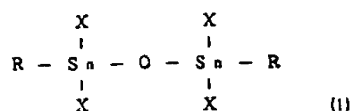
反応触媒については多くの研究がなされ、種々の触媒系が提唱されている。例えば特開昭56-123948のTi系、A系触媒、特公昭56-40708のトリアルキル錫化合物などがある。しかしそのほとんどは触媒の反応活性、あるいは目的生成物の選択性という面で問題点がある。

(発明の目的)

従って、本発明の目的は炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することにより、炭酸ジフェニルを製造する方法において反応活性及び目的生成物の選択性の高いエステル交換反応触媒を用いることにより炭酸ジフェニルの製造を容易にならしめることにある。

(発明の構成)

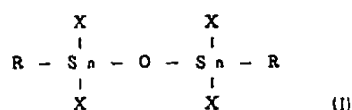
即ち、本発明は1 一般式 (I)



なうことが可能となる炭酸ジフェニルの製造方法である。

本発明で使用する錫化合物は

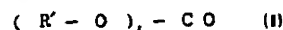
(I) 式



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xはハロゲン又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノレート)に相当する錫化合物であり、アルキル基としては例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、オクチル等炭素数1ないし10のアルキル基が好ましい。またアリール基としてはフェニル基が好ましい。又一般式(I)のXとしてはCl、Br、I等のハロゲンあるいは-O-CH₃、-O-C₂H₅、-O-C₃H₇、-O-C₄H₉等、C₁~C₁₀のアルコキシ、あるいは-OCOCH₃、-OCOCF₃、-OCOC₂H₅、-OCOC₃H₇等C₁~C₁₀のカル

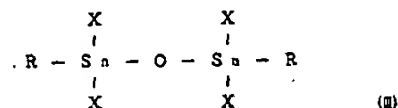
(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xはハロゲン又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノレート)で示される錫化合物の存在下

一般式 (II)




(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することとを特徴とする炭酸ジフェニルの製造方法。

2 前記1項記載の炭酸ジフェニルの製造方法において錫化合物が、一般式 (III)

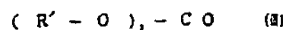


(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xは-OCOCH₃、又は-OCOCF₃)で示される化合物であることにより、炭酸ジアルキルのフェノールによるエステル交換反応を高活性でかつ高選択性で行

ボキシレート、あるいは-O-等のフェノレートが好ましい。

本発明で使用する錫化合物の量は触媒量であるので任意に決定出来るが通常反応液中で0.001~1.0(mol/l)好ましくは0.01~0.2(mol/l)で実施する。

また、本発明の方法において好ましい炭酸ジアルキルは一般式(II)に



(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)相当するアルキル基であり、炭酸ジメチル、炭酸ジエチル、炭酸ジプロピル、炭酸ジイソプロピル、炭酸ジブチル、炭酸ジオクチル等である。炭酸ジアルキルとフェノールの比率は任意の比率で変えることが可能であるが好ましくはモル比で1:1~1:10で行なう。炭酸ジアルキルとフェノールのエステル交換反応は、通常平衡反応であり反応をより進行させる目的で生成物の一部例えば生成するアルコールを連続的あるいはバッチ的に除

去しながら実施する。反応条件の内、反応温度は通常100℃～300℃で好ましくは150℃～250℃で実施され、仕込原料及びその組成、反応圧力等により決定される。

以下に本発明の実施例を述べる。

(実施例)

実施例 1

20段のオールダーシヨウ塔の底にフェノール2mol、炭酸ジメチル0.5mol、ベンゼン50g、 $(C_6H_5-Sn-(OCOCH_3)_2)_2O$ 0.025molを仕込み反応蒸留を行なった。塔頂部より生成するメタノールとベンゼンをバッチ的に留出しながら8時間反応蒸留を実施した。

この間の塔下部の底温度は153℃～192℃で変化した。塔頂温度が90℃になる迄追い出し蒸留を行ない留出液と塔残液の分析を行なったところ炭酸ジメチルを基準にした収率は炭酸メチルフェニル35.8%、炭酸ジフェニル34.3%であり、炭酸

メチルフェニルと炭酸ジフェニルの合計選別率は99.6%であった。

実施例 2

エステル交換反応触媒を変えた以外は実施例1と同様に実施した。各触媒の反応成績を表-1に示す。

表 - 1

エステル交換触媒	収 率 (%)		炭酸メチルフェニル + 炭酸ジフェニル 選別率 (%)
	炭酸メチルフェニル	炭酸ジフェニル	
$(C_6H_5-Sn-(OCOCH_3)_2)_2O$	42.3	28.1	99.9
$C_6H_5-SnCl_2$	25.9	30.7	99.9
$C_6H_5-Sn(OC_2H_5)_2$	42.5	16.6	93.6
$(C_6H_5-Sn-(OCOC_2H_5)_2)_2O$	40.4	19.3	98.5
$(C_6H_5-Sn-(OCOC_2H_5)_2)_2O$	39.3	19.1	99.8

比較例 1

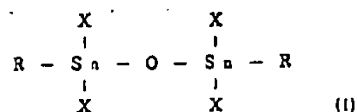
エステル交換反応触媒を変えた以外は実施例1と同様に実施した。各触媒の反応成績を表-2に示す。

表 - 2

エステル交換触媒	収 率 (%)		炭酸メチルフェニル + 炭酸ジフェニル 選別率 (%)
	炭酸メチルフェニル	炭酸ジフェニル	
$Ti(O-C_2H_5)_4$	39.2	13.2	79.2
$(C_6H_5)_4Sn=O$	42.6	21.5	86.6
$(C_6H_5)_4Sn(OCOCH_3)_2$	38.3	6.9	79.9
$(C_6H_5)_4Sn(OCOC_2H_5)_2$	44.1	9.4	86.9
$(C_6H_5)_4SnCl_2$	0	0	0

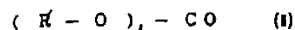
発明の効果)

本発明は 1 一般式 (I)



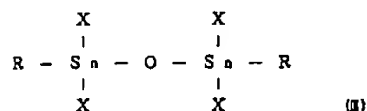
(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基又はアリール基、Xはハロゲン、又はアルコキシ、又はカルボキシレート、又はフェノレート)で示される錫化合物の存在下、

一般式 (II)



(式中R'は炭素数1ないし10のアルキル基)で示される炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応する。

2 一般式 (III)



(式中Rは炭素数1ないし12のアルキル基、又はアリール基、Xは $-\text{OCOCH}_3$ 、又は

$-\text{OCOCF}_3$)で示される錫化合物の存在下、炭酸ジアルキルをフェノールでエステル交換反応することによりエステル交換反応を高活性下で実施することが出来、目的物の炭酸ジフェニルを高選択に得られる。

⑨Int

C 07

C 07

⑨発明

優先

⑫発

⑫発

⑫発

⑫発

⑪出

⑫代

特許出願人 ダイセル化学工業株式会社

代理人 弁理士 越場 隆

1. 5

ト

法

2.

ト

させ

ホス

4-

有機

トに

酸を

更に

を特

ニト

3.

(5)

ハ

型

一